

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-172150

(43)Date of publication of application : 29.06.1999

(51)Int.Cl.

C09D 4/02
C09D 5/00
C09D 7/12
G02B 5/00
G02B 5/20
G02F 1/1335
// G03F 7/004
G03F 7/027

(21)Application number : 10-258078

(71)Applicant : DAINIPPON PRINTING CO LTD

(22)Date of filing : 11.09.1998

(72)Inventor : YOSHIHARA TOSHIO

SEGA SHUNSUKE

INOUE AKIRA

YAMAGATA HIDEAKI

NISHIJIMA KOKEI

(30)Priority

Priority number : 09277126

Priority date : 09.10.1997

Priority country : JP

(54) COMPOSITION FOR NON-CONDUCTING LIGHT TRAPPING LAYER, NON-CONDUCTING LIGHT-TRAPPING LAYER AND COLOR FILTER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a non-conducting light trapping layer having improved solubility of a developing solution of an unexposed part and no adhesion of foreign matter while retaining the development resistance of an exposed part, a non-conducting light trapping layer having excellent light trapping ability and black degree and a color filter.

SOLUTION: This non-conducting light trapping composition comprises an alkali soluble binder having 2,000-20,000 average molecular weight, a photopolymerizable monomer, an improver for physical properties of coated film, a photopolymerization initiator, a pigment which is multiple metal oxide particles containing at least five metals of copper, manganese, iron, zinc and zirconium and a solvent as main components. The photopolymerizable monomer is composed of a polyfunctional (meth) acrylate and/or a straight-chain oligomer having 1,000-10,000 average molecular weight. The non-conducting light trapping layer is obtained by coating a substrate with the composition, drying and subjecting the coated substrate to pattern exposure and development treatment to form a pattern. The color filter is obtained by providing a transparent substrate with picture elements of red, green and blue and a black matrix composed of the non-conducting light trapping layer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-172150

(43) 公開日 平成11年(1999) 6月29日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I
C 0 9 D 4/02		C 0 9 D 4/02
		5/00
		7/12
G 0 2 B 5/00		G 0 2 B 5/00
5/20	1 0 1	5/20
		1 0 1

審査請求 未請求 請求項の数34 O L (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平10-258078	(71) 出願人	000002897 大日本印刷株式会社 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
(22) 出願日	平成10年(1998) 9月11日	(72) 発明者	吉原 俊夫 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平9-277126	(72) 発明者	瀬賀 俊介 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内
(32) 優先日	平9 (1997) 10月9日	(72) 発明者	井上 彰 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 内田 亘彦 (外7名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非導電性遮光層用組成物、非導電性遮光層、およびカラーフィルター

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 露光部の耐現像性を保持したまま、未露光部の現像液に対する溶解性を向上させ、異物の付着を無くした非導電性遮光層用組成物、遮光能力や黒色度に優れた非導電性遮光層およびカラーフィルターの提供。

【解決手段】 平均分子量が2000~20,000のアルカリ可溶性バインダー、光重合性モノマー、塗膜物性改良剤、光重合性開始剤、少なくとも銅、マンガ、鉄、亜鉛、ジルコニウムの5種の金属を含む複合金属酸化物微粒子である顔料および溶剤を主成分とし、前記光重合性モノマーが、多官能(メタ)アクリレート及び/又は平均分子量1000~10,000の直鎖状オリゴマーとからなり、非導電性遮光層は、上記組成物が、基板上に塗布乾燥され、パターン露光、及び現像処理されてパターン形成され、カラーフィルターは、透明基板上に、赤、緑、および青の画素および上記の非導電性遮光層からなるブラックマトリックスが設けられたもの。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均分子量が2000～20,000のアルカリ可溶性バインダー、光重合性モノマー、塗膜物性改良剤、光重合性開始剤、少なくとも銅、マンガ、鉄、亜鉛、ジルコニウムの5種の金属を含む複合金属酸化物微粒子である顔料および溶剤を主成分とし、前記光重合性モノマーが、少なくとも3個以上の反応性二重結合基を持つ多官能（メタ）アクリレートと、2個の反応性二重結合基を持つ直鎖状（メタ）アクリレート及び／又は平均分子量1000～10,000の直鎖状オリゴマーとからなることを特徴とする非導電性遮光層用組成物。

【請求項2】 複合金属酸化物微粒子が、その表面に亜鉛及びジルコニウムを多く含有するものであることを特徴とする請求項1記載の非導電性遮光層用組成物。

【請求項3】 顔料の粒子径が、 $0.01\mu\text{m} \sim 0.5\mu\text{m}$ 、顔料の比表面積が $15\text{m}^2/\text{g} \sim 40\text{m}^2/\text{g}$ であり、かつ、顔料が表面に $0.1\text{mmol}/\text{g} \sim 40\text{mmol}/\text{g}$ の水酸基を有し、該水酸基が以下の定量化により決定されるものであることを特徴とする請求項1記載の非導電性遮光層用組成物。

（定量化）顔料2.0gに対し、0.01Nの水酸化テトラブチルアンモニウムエタノール溶液30mlを添加し、1時間攪拌させて上澄み10mlを採り、エタノール30mlを加え、0.01N過塩素酸エタノール溶液で定量化した残留水酸化テトラブチルアンモニウム量を上記0.01Nの水酸化テトラブチルアンモニウムエタノール溶液30ml中に含まれる水酸化テトラブチルアンモニウム量から引いた値を顔料表面の水酸基量とする。

【請求項4】 顔料の表面には、疎水性基が共有結合により結合されたことを特徴とする請求項1記載の非導電性遮光層用組成物。

【請求項5】 顔料粒子が、遷移（複合）金属酸化物微粒子、及び／又は遷移（複合）金属酸化物微粒子により被覆されていることを特徴とする請求項1記載の非導電性遮光層用組成物。

【請求項6】 アルカリ可溶性バインダーが、反応性二重結合基を0.1モル～2.0モル％含み、かつ、酸価が $50\text{mg KOH}/\text{g} \sim 250\text{mg KOH}/\text{g}$ のエポキシ樹脂であることを特徴とする請求項1記載の非導電性遮光層用組成物。

【請求項7】 光重合性モノマーにおける3個以上の反応性二重結合基を持つ多官能（メタ）アクリレートが、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート又はその誘導体であることを特徴とする請求項1記載の非導電性遮光層用組成物。

【請求項8】 3個以上の反応性二重結合基を持つ多官能（メタ）アクリレートが、その少なくとも一部に1～3.0モルのエチレンオキシドを付加したものであるこ

とを特徴とする請求項7記載の非導電性遮光層用組成物。

【請求項9】 光重合性モノマーにおける2個の反応性二重結合基を持つ直鎖状（メタ）アクリレートが、1,6-ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート及びその誘導体であることを特徴とする請求項1記載の非導電性遮光層用組成物。

【請求項10】 塗膜物性改良剤が、疎水性の主鎖と親水性の側鎖とからなるグラフト共重合体であることを特徴とする請求項1記載の非導電性遮光層用組成物。

【請求項11】 塗膜物性改良剤が、親水性の主鎖と疎水性の側鎖とからなるグラフト共重合体であることを特徴とする請求項1記載の非導電性遮光層用組成物。

【請求項12】 グラフト共重合体の疎水部の平均分子量が $5000 \sim 30,000$ で、親水部の平均分子量が $1000 \sim 30,000$ であり、グラフト共重合体の平均分子量が $1000 \sim 100,000$ であることを特徴とする請求項10、又は請求項11記載の非導電性遮光層用組成物。

【請求項13】 塗膜物性改良剤が、疎水部と親水部を合わせもつブロック共重合体であることを特徴とする請求項1記載の非導電性遮光層用組成物。

【請求項14】 ブロック共重合体における疎水部と親水部との割合（重量比）が9:1～1:9であり、平均分子量が $1000 \sim 50,000$ であることを特徴とする請求項13記載の非導電性遮光層用組成物。

【請求項15】 塗膜物性改良剤が、反応性二重結合基を0モル～50モル％含み、かつその酸価が $0\text{mg KOH}/\text{g} \sim 250\text{mg KOH}/\text{g}$ であることを特徴とする請求項1記載の非導電性遮光層用組成物。

【請求項16】 非導電性遮光層用組成物が、更にフッ素系界面活性剤、シコン系界面活性剤の少なくとも1種を0.0001重量％～1重量％含有することを特徴とする請求項1記載の非導電性遮光層用組成物。

【請求項17】 溶剤が、20℃において、純水100重量部に10重量部以上の可溶性を有することを特徴とする請求項1記載の非導電性遮光層用組成物。

【請求項18】 溶剤が、重量法による比蒸発速度において、 n -酢酸ブチルを100とした時、 $10 \sim 50$ の比蒸発速度を有するものである請求項1記載の非導電性遮光層用組成物。

【請求項19】 溶剤の沸点が、大気圧下で $100^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ であることを特徴とする請求項1記載の非導電性遮光層用組成物。

【請求項20】 溶剤の20℃における表面張力が、 $10\text{dyne}/\text{cm} \sim 50\text{dyne}/\text{cm}$ であることを特徴とする請求項1記載の非導電性遮光層用組成物。

【請求項21】 光重合性開始剤が、アセトフェノン化合物、イミダゾール化合物、ベンゾフェノン化合物、チオキサントン化合物の少なくとも1種以上からなるこ

を特徴とする請求項1記載の非導電性遮光層用組成物。

【請求項22】 平均分子量が2000~20,000のアルカリ可溶性バインダー、光重合性モノマー、塗膜物性改良剤、光重合性開始剤、少なくとも銅、マンガ
ン、鉄、亜鉛、ジルコニウムの5種の金属を含む複合金属
酸化物微粒子である顔料および溶剤を主成分とし、前記
光重合性モノマーが、少なくとも3個以上の反応性二
重結合基を持つ多官能(メタ)アクリレートと、2個の
反応性二重結合基を持つ直鎖状(メタ)アクリレート及
び/又は平均分子量1000~10,000の直鎖状オリ
ゴマーとからなる非導電性遮光層用組成物が、基板に
塗布され、次いで乾燥された後、少なくともパターン露
光、及び現像処理されてパターン形成されたことを特徴
とする非導電性遮光層。

【請求項23】 鉛筆硬度が1H以上である請求項22
記載の非導電性遮光層。

【請求項24】 下記の硬度測定法によって定義される
ダイナミック硬度が30以上である請求項22記載の非
導電性遮光層。島津ダイナミック超微小硬度計(形式
DUH-201s、(株)島津製作所製)を使用し、測定
モード:MODE5、押し込み深さ1μm、押し込み速
度0.014mN/sの条件で測定して得られるダイ
ナミック硬度

【請求項25】 下記で定義される光学濃度が1~4.
5である請求項22記載の非導電性遮光層。
光学濃度= $-\log[400\text{nm} \sim 700\text{nmの可視光領域での透過率}]$

【請求項26】 体積抵抗率が $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であ
る請求項22記載の非導電性遮光層。

【請求項27】 膜厚が0.3μm~5μmである請求
項22記載の非導電性遮光層。

【請求項28】 透明基板上に、赤、緑、および青、ま
たはイエロー、マゼンタ、シアンの画素およびブラック
マトリックスが設けられ、該ブラックマトリックスが、
平均分子量が2000~20,000のアルカリ可溶性
バインダー、光重合性モノマー、塗膜物性改良剤、光重
合性開始剤、少なくとも銅、マンガ、鉄、亜鉛、ジル
コニウムの5種の金属を含む複合金属酸化物微粒子であ
る顔料および溶剤を主成分とし、前記光重合性モノマ
ーが、少なくとも3個以上の反応性二重結合基を持つ多官
能(メタ)アクリレートと、2個の反応性二重結合基を
持つ直鎖状(メタ)アクリレート及び/又は平均分子量
1000~10,000の直鎖状オリゴマーとからなる非導電性
遮光層用組成物を、基板に塗布し、次いで乾燥
した後、少なくともパターン露光、及び現像処理してパ
ターン形成した非導電性遮光層であることを特徴とする
カラーフィルター。

【請求項29】 透明基板上に、赤、緑、および青、ま
たはイエロー、マゼンタ、シアン画素およびブラック
マトリックスが設けられ、さらに、該表面に透明保護

膜、または透明電極層、または該表面に透明保護膜、透
明電極層が順次設けられてなり、前記ブラックマトリッ
クスが、平均分子量が2000~20,000のアルカリ
可溶性バインダー、光重合性モノマー、塗膜物性改良
剤、光重合性開始剤、少なくとも銅、マンガ、鉄、亜
鉛、ジルコニウムの5種の金属を含む複合金属酸化物微
粒子である顔料および溶剤を主成分とし、前記光重合性
モノマーが、少なくとも3個以上の反応性二重結合基を
持つ多官能(メタ)アクリレートと、2個の反応性二重
結合基を持つ直鎖状(メタ)アクリレート及び/又は平
均分子量1000~10,000の直鎖状オリゴマーと
からなる非導電性遮光層用組成物を、基板に塗布し、次
いで乾燥した後、少なくともパターン露光、及び現像処
理してパターン形成した非導電性遮光層であることを特
徴とするカラーフィルター。

【請求項30】 透明保護膜が、熱硬化エポキシ樹脂及
び/又は光硬化アクリル樹脂であることを特徴とする請
求項29記載のカラーフィルター。

【請求項31】 非導電性遮光層上に透明保護膜を積層
した状態で鉛筆硬度が1H以上である請求項29記載
のカラーフィルター。

【請求項32】 非導電性遮光層上に透明保護膜を積層
した状態で下記の硬度測定法によって定義されるダイ
ナミック硬度が30以上である請求項29記載のカラー
フィルター。島津ダイナミック超微小硬度計(形式
DUH-201s、(株)島津製作所製)を使用し、測定
モード:MODE5、押し込み深さ1μm、押し込み速
度0.014mN/sの条件で測定して得られるダイ
ナミック硬度

【請求項33】 非導電性遮光層上に透明保護膜を積層
した状態で下記の定義される光学濃度が1~4.5で
ある請求項29記載のカラーフィルター。
光学濃度= $-\log[400\text{nm} \sim 700\text{nmの可視光領域での透過率}]$

【請求項34】 非導電性遮光層上に透明保護膜を積層
した状態で体積抵抗率が $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上である請
求項29記載のカラーフィルター。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、遮光能力が高く、
かつ、非導電性が要求される用途において有用な遮光層
用組成物、非導電性遮光層に関し、さらに、詳しくは液
晶表示装置などに用いられるカラーフィルターにおける
遮光層(ブラックマトリックス)の形成に有用な非導電
性遮光層用組成物、非導電性遮光層に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、液晶表示装置に使用するカラーフ
ィルターにおいて、表示画像のコントラストを高めるた
めに、ブラックマトリックスの形成方法として、非画素
領域に金属クロム膜をスパッタ法により形成した後、フ

フォトリソグラフィ法によりパターンニングする方法、またはカーボンブラック等の顔料をバインダー樹脂中に分散してなる塗布膜を基板上に印刷、または上記と同様フォトリソグラフィ法による形成方法が一般的であった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記従来の方で形成される遮光層は全て導電性を持つため、該遮光層を透明電極間に用いる場合には、別途絶縁層を設けねばならないこと、また、遮光層によって電極間の短絡を起こしやすいこと、導電性の遮光層を通して隣接する電極層間のクロストークが大きくなることなどの問題点があった。さらに、金属薄膜は遮光性は良好であるものの、金属特有の反射が大きいために、外光の映り込みが生じ、画面が見づらくなるという欠点がある。また、カーボンブラック等の顔料を用いて十分な遮光性を得るためには、微細な顔料をバインダー樹脂中へ大量、均一に分散する必要があるが、顔料の凝集等が起こりやすいため実現は非常に困難である。

【0004】本発明等は、先に、黒色度、絶縁性ともに優れた銅、マンガ、鉄の複合金属酸化物微粒子を用いた非導電性遮光層用組成物を提案（特願平8-95884号）したが、上記の金属の組合せにより得られる複合金属酸化物微粒子は、アルカリ可溶性バインダー樹脂をはじめ、他の成分との親和性に乏しく、十分な遮光性を得るためにバインダー樹脂中へ顔料を大量に混入させた場合、顔料が著しく凝集し、膜面の平滑性の低下や塗布面内での遮光性の不均一化を引き起こすため、他の成分が十分な特性を有しているにも係わらず、カラーフィルター用非導電性遮光層用組成物として使用するには一定の課題を有することが判明した。

【0005】また、フォトリソグラフィ法により遮光層を形成する場合、露光部は現像に耐えうる十分な強度を有するが、未露光部の現像液に対する溶解性に一定の課題があり、パターンの一部に未露光部が残ること、また、現像液により基板から剝離した未露光部が溶解するのはなく大きな塊のまま基板上、類は現像装置中に残留する場合があり、基板上に異物となって製品欠陥が生じる場合があることが判明した。

【0006】本発明の目的は、顔料が有する上記の課題を解決し、遮光性及び絶縁性などの特性は維持しつつ、アルカリ可溶性バインダー樹脂をはじめとする他の成分中に大量に混合した場合でも均一に分散し、長期にわたり安定で、また、露光部の耐現像性を保持したまま、未露光部の現像液に対する溶解性を向上させ、異物の付着を無くした非導電性遮光層用組成物、遮光能力や黒色度に優れた非導電性遮光層およびカラーフィルターを提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の非導電性遮光層

用組成物は、平均分子量が2000〜20,000のアルカリ可溶性バインダー、光重合性モノマー、塗膜物性改良剤、光重合性開始剤、少なくとも銅、マンガ、鉄、亜鉛、ジルコニウムの5種の金属を含む複合金属酸化物微粒子である顔料および溶剤を主成分とし、前記光重合性モノマーが、少なくとも3個以上の反応性二重結合基を持つ多官能（メタ）アクリレートと、2個の反応性二重結合基を持つ直鎖状（メタ）アクリレート及び/又は平均分子量1000〜10,000の直鎖状オリゴマーとからなることを特徴とする。

【0008】複合金属酸化物微粒子は、その表面に亜鉛及びジルコニウムを多く含有するものであることを特徴とする。

【0009】顔料の粒子径が、0.01μm〜0.5μm、顔料の比表面積が15m²/g〜40m²/gであり、かつ、顔料が表面に0.1μmol/g〜4.0μmol/gの水酸基を有し、該水酸基が以下の定量法により決定されるものであることを特徴とする。

【0010】（定量法）顔料2.0gに対し、0.01Nの水酸化テトラブチルアンモニウムエタノール溶液30mlを添加し、1時間攪拌させて上澄み10mlを採り、エタノール30mlを加え、0.01N過塩素酸エタノール溶液で定量した残留水酸化テトラブチルアンモニウム量を上記0.01Nの水酸化テトラブチルアンモニウムエタノール溶液30ml中に含まれる水酸化テトラブチルアンモニウム量から引いた値を顔料表面の水酸基量とする。

【0011】顔料の表面には、疎水性基が共有結合により結合されたことを特徴とする。

【0012】顔料粒子が、遷移（複合）金属酸化物微粒子、及び/又は遷移（複合）金属酸化物微粒子により被覆されていることを特徴とする。

【0013】アルカリ可溶性バインダーが、反応性二重結合基を0.1モル〜2.0モル%含む、かつ、酸価が50mg KOH/g〜250mg KOH/gのエポキシ樹脂であることを特徴とする。

【0014】光重合性モノマーにおける3個以上の反応性二重結合基を持つ多官能（メタ）アクリレートが、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート又はその誘導体であることを特徴とする。

【0015】上記の3個以上の反応性二重結合基を持つ多官能（メタ）アクリレートが、その少なくとも一部に1〜30モルのエチレンオキシドを付加したものであることを特徴とする。

【0016】上記の光重合性モノマーにおける2個の反応性二重結合基を持つ直鎖状（メタ）アクリレートが、1,6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート及びその誘導体であることを特徴とする。

【0017】上記の塗膜物性改良剤が、疎水性の主鎖と親水性の側鎖とからなるグラフト共重合体であることを

特徴とする。

【0018】上記の塗膜物性改良剤が、親水性の主鎖と疎水性の側鎖とからなるグラフト共重合体であることを特徴とする。

【0019】上記のグラフト共重合体の疎水部の平均分子量が5000~30,000で、親水部の平均分子量が1000~30,000であり、グラフト共重合体の平均分子量が、1000~100,000であることを特徴とする。

【0020】上記の塗膜物性改良剤が、疎水部と親水部を合わせもつブロック共重合体であることを特徴とする。

【0021】上記のブロック共重合体における疎水部と親水部との割合（重量比）が9:1~1:9であり、平均分子量が1000~50,000であることを特徴とする。

【0022】上記の塗膜物性改良剤が、反応性二重結合を0モル~50モル%含み、かつその酸価が0mg KOH/g~250mg KOH/gであることを特徴とする。

【0023】上記の非導電性遮光層用組成物が、更にフッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤の少なくとも1種を0.0001重量%~1重量%含有することを特徴とする。

【0024】上記の溶剤が、20℃において、純水100重量部に10重量部以上の可溶性を有することを特徴とする。

【0025】上記の溶剤が、重量法による比蒸発速度において、n-酢酸ブチルを100とした時、10~50の比蒸発速度を有するものであることを特徴とする。

【0026】上記の溶剤の沸点が、大気圧下で100℃~200℃であることを特徴とする。

【0027】上記の溶剤の20℃における表面張力が、10dyne/cm~50dyne/cmであることを特徴とする。

【0028】上記の光重合性開始剤が、アセトフェノン化合物、イミダゾール化合物、ベンゾフェノン化合物、チオキサントニ化合物の少なくとも1種以上からなることを特徴とする。

【0029】本発明の非導電性遮光層は、平均分子量が2000~20,000のアルカリ可溶性バインダー、光重合性モノマー、塗膜物性改良剤、光重合性開始剤、少なくとも銅、マンガ、鉄、亜鉛、ジルコニウムの5種の金属を含む複合金属酸化物微粒子である顔料および溶剤を主成分とし、前記光重合性モノマーが、少なくとも3個以上の反応性二重結合基を持つ多官能（メタ）アクリレートと、2個の反応性二重結合基を持つ直鎖状（メタ）アクリレート及び/又は平均分子量1000~10,000の直鎖状オリゴマーとからなる非導電性遮光層用組成物が、基板に塗布され、次いで乾燥された後、少なくともパターン露光、及び現像処理されてパ

(5)

特開平11-172150

8

ーン形成されたことを特徴とする。

【0030】上記の非導電性遮光層の鉛筆硬度が1H以上であることを特徴とする。

【0031】上記の非導電性遮光層は、下記の硬度測定法によって定義されるダイナミック硬度が30以上であることを特徴とする。

【0032】島津ダイナミック超微小硬度計（形式 DUH-201s、（株）島津製作所製）を使用し、測定モード：MODE5、押し込み深さ1μm、押し込み速度0.014mN/sの条件で測定して得られるダイナミック硬度

上記の非導電性遮光層は、下記で定義される光学濃度が1~4.5であることを特徴とする。

【0033】光学濃度= $-\log [400\text{nm} \sim 700\text{nm} \text{の可視光領域での透過率}]$

上記の非導電性遮光層の体積抵抗率が $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であることを特徴とする。

【0034】上記の非導電性遮光層の膜厚が0.3μm~5μmであることを特徴とする。

【0035】本発明のカラーフィルターは、透明基板上に、赤、緑、および青、またはイエロー、マゼンタ、シアンの画素およびブラックマトリックスが設けられ、該ブラックマトリックスが、平均分子量が2000~20,000のアルカリ可溶性バインダー、光重合性モノマー、塗膜物性改良剤、光重合性開始剤、少なくとも銅、マンガ、鉄、亜鉛、ジルコニウムの5種の金属を含む複合金属酸化物微粒子である顔料および溶剤を主成分とし、前記光重合性モノマーが、少なくとも3個以上の反応性二重結合基を持つ多官能（メタ）アクリレートと、2個の反応性二重結合基を持つ直鎖状（メタ）アクリレート及び/又は平均分子量1000~10,000の直鎖状オリゴマーとからなる非導電性遮光層用組成物を、基板に塗布し、次いで乾燥した後、少なくともパターン露光、及び現像処理してパターン形成した非導電性遮光層であることを特徴とする。

【0036】本発明のカラーフィルターは、透明基板上に、赤、緑、および青、またはイエロー、マゼンタ、シアンの画素およびブラックマトリックスが設けられ、さらに、該表面に透明保護膜、または透明電極層、または該表面に透明保護膜、透明電極層が順次設けられてなり、前記ブラックマトリックスが、平均分子量が2000~20,000のアルカリ可溶性バインダー、光重合性モノマー、塗膜物性改良剤、光重合性開始剤、少なくとも銅、マンガ、鉄、亜鉛、ジルコニウムの5種の金属を含む複合金属酸化物微粒子である顔料および溶剤を主成分とし、前記光重合性モノマーが、少なくとも3個以上の反応性二重結合基を持つ多官能（メタ）アクリレートと、2個の反応性二重結合基を持つ直鎖状（メタ）アクリレート及び/又は平均分子量1000~10,000の直鎖状オリゴマーとからなる非導電性遮光層用組

成物を、基板に塗布し、次いで乾燥した後、少なくともパターン露光、及び現像処理してパターン形成した非導電性遮光層であることを特徴とする。

【0037】上記の透明保護膜が、熱硬化エポキシ樹脂及び/又は光硬化アクリル樹脂であることを特徴とする。

【0038】上記の非導電性遮光層上に透明保護膜を積層した状態で鉛筆硬度が1H以上であることを特徴とする。

【0039】上記の非導電性遮光層上に透明保護膜を積層した状態で下記の数値判定法によって定義されるダイナミック硬度が30以上であることを特徴とする。

【0040】島津ダイナミック超微小硬度計（形式 DUH-201s、（株）島津製作所製）を使用し、測定モード：MODE5、押し込み深さ1 μ m、押し込み速度0.014mN/sの条件下で測定して得られるダイナミック硬度

上記の非導電性遮光層上に透明保護膜を積層した状態での下記で定義される光学濃度が1~4.5であることを特徴とする。

【0041】光学濃度 $= -\log [400\text{nm} \sim 700\text{nm}]$ の可視光領域での透過率

上記の非導電性遮光層上に透明保護膜を積層した状態での体積抵抗率が $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であることを特徴とする。

【0042】

【発明の実施の形態】本発明における遮光性顔料は、少なくとも銅、マンガ、鉄、亜鉛、ジルコニウムの5種の金属酸化物からなる複合金属酸化物微粒子である。この複合金属酸化物微粒子においては、少なくとも銅、マンガ、鉄の3種の金属酸化物よりなる複合金属酸化物、例えばCuMn₂O₄のMnの一部をFeで置き換えた複合金属酸化物により遮光性、黒色度を得るものであるが、これら3種の複合金属酸化物のみであると、バインダー樹脂との親和性に劣り、大量、均一な混入が困難なために、バインダー樹脂との親和性に優れた亜鉛、ジルコニウムの金属酸化物を加えたものである。

【0043】また、この5種類の金属からなる複合金属酸化物粒子の非導電性遮光層用組成物における親和性は、他の成分と接触する顔料表面の性質にあるとの考えからすると、顔料表面にジルコニウム及び亜鉛の酸化物または両者を含む複合酸化物を多く含有するものとする。

【0044】さらに、この5種類の金属からなる複合金属酸化物粒子の非導電性遮光層用組成物における均一分散化は、その粒子径、比表面積、表面の官能基量として最適値があることを見いだした。また、顔料の均一分散化を容易に実現するために、顔料粒子表面に疎水基を導入して疎水化するか、或いは、顔料粒子を遷移（複合）金属水酸化物微粒子や遷移（複合）金属酸化物微粒

子で被覆して改質するものである。

【0045】また、アルカリ可溶性バインダーとして、重合性を付与したエポキシ樹脂誘導体を採用することにより、露光、および現像を含むパターン形成工程、特にアルカリ現像液に長時間曝した場合でも基板への密着性を損なわない骨格構造のアルカリ可溶性バインダーとなしえるものである。

【0046】また、光重合性モノマーとして、多官能性（メタ）アクリレートを使用することで、非導電性遮光層の解像性の向上を図ることができ、実用上耐える強度を持つ非導電性遮光層を形成できるものであり、また、現像適性を向上させるために、2官能性直鎖状（メタ）アクリレート及びその誘導体及び/又は分子量1000~10000の直鎖状オリゴマーを併用することで製品欠陥の原因となる異物の発生が生じない、かつ未露光部の溶解性に優れた非導電性遮光層用組成物となしうることを見出した。

【0047】本発明では、さらに、非導電性遮光層の塗膜物性改良剤として、非導電性遮光層用組成物中に親水部と組成物を合わせ持つ共重合物を含有させることで、アルカリ可溶性バインダーであるエポキシ樹脂誘導体や光重合性モノマーによる粘着性を見かけ上取り除くことができるので、パターン形成工程中にカラーフィルターパネルの製造上好ましくない異物が発生しても、その付着を抑えることを可能とする。

【0048】以下、本発明を具体的に説明する。本発明の非導電性遮光層用組成物における顔料は、特開平4-50119号公報に開示される湿式法に準じ、銅、マンガ、鉄、ジルコニウム、及び亜鉛の5種類の水溶性金属塩にアルカリを添加し、中和析出させ、その析出したスラリー中に過酸化水素などの酸化剤を加え、液相中で酸化した後、洗浄、乾燥、焼成および粉砕して製造することができる。また、ジルコニウムや亜鉛の金属酸化物を粒子表面に多く集めるためには、銅、マンガ、鉄の水溶性金属塩にアルカリを添加し、中和析出させ、その析出したスラリー中に過酸化水素などの酸化剤を加え、液相中で酸化して複合金属酸化物を作製する工程の途中、または作製後にジルコニウム、及び亜鉛の水溶性金属塩を添加する方法等により調整することができる。

【0049】銅、マンガ、鉄からなる複合金属酸化物は、例えば、CuMn₂O₄のMnの一部をFeによって置換したもので、組成比としては、CuOが25重量%~40重量%、Fe₂O₃が5重量%~30重量%、およびMn₂O₃が40重量%~60重量%の範囲のものが挙げられる。

【0050】ジルコニウム及び亜鉛の複合金属酸化物の含有量は、銅、マンガ、鉄からなる複合金属酸化物に対し、0.1重量%~50重量%、好ましくは0.1重量%~20重量%である。0.1重量%未満の場合にはアルカリ可溶性バインダー等との親和性に劣るため所望

の非導電性遮光層を得ることができず、また50重量%を越えと顔料の黒色度が大幅に低下し、カラーフィルタシートとして使用した際に現認性に劣るので好ましくない。

【0051】また、本発明における顔料には、銅、マンガン、鉄、ジルコニウム、及び亜鉛の5種類の複合金属酸化物に加え、コバロ、ニッケル等の金属酸化物も含有していてもよい。

【0052】また、本発明の非導電性遮光層用組成物において使用する黒色顔料は、粒子径、比表面積、表面水酸基量に夫々最適値が存在する。

【0053】粒子径については、 $0.01\mu\text{m}\sim 0.5\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.01\mu\text{m}\sim 0.3\mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましい。粒子径が $0.01\mu\text{m}$ 未満では遮光性が十分でなく、 $0.5\mu\text{m}$ を越えと膜面の平滑性が損なわれたり、パターン形成精度を大幅に低減させるため好ましくない。

【0054】比表面積としては、 $15\text{m}^2/\text{g}\sim 40\text{m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $18\text{m}^2/\text{g}\sim 35\text{m}^2/\text{g}$ の範囲である。ここで比表面積が $40\text{m}^2/\text{g}$ を越えるものとなるには適性粒子径以下の顔料が含まれる場合と、適性粒子径の範囲内であっても多孔質やアモルファス構造をとる場合とが考えられる。適性粒子径未満の場合は遮光性が十分に得ず、また、適性粒子径の範囲内であっても顔料が多孔質体やアモルファス構造を取る場合には、顔料自身の凝集力が強くと同時にバインダー成分をも強固に吸着し凝集体を形成するため、顔料の分散性が著しく阻害され好ましくない。比表面積が $15\text{m}^2/\text{g}$ 未満では適性粒子径以上の顔料が含まれるために好ましくない。

【0055】さらに、粒子径、および比表面積が適性範囲内にある場合でも、本発明で使用する顔料は表面の水酸基量が $0.1\mu\text{mol}/\text{g}\sim 40\mu\text{mol}/\text{g}$ 、好ましくは、 $0.5\mu\text{mol}/\text{g}\sim 25\mu\text{mol}/\text{g}$ である必要がある。表面水酸基量が $0.1\mu\text{mol}/\text{g}$ 未満では、顔料表面の溶剤やバインダー成分に対する親性が極端に落ちるために顔料の凝集や析出等が起こり、 $40\mu\text{mol}/\text{g}$ を越えと、比表面積が大きすぎる場合と同様、顔料自身の凝集力や他のバインダー成分の吸着力が強くなりすぎるため好ましくない。

【0056】なお、本発明における顔料表面の水酸基量は、以下の定量法で決定するものである。

【0057】(定量法) 顔料2.0gに対し、0.01Nの水酸化テトラブチルアンモニウムエタノール溶液30mlを添加し、1時間攪拌させて上澄み10mlを取り、エタノール30mlを加え、0.01N過塩素酸エタノール溶液で定量した残留水酸化テトラブチルアンモニウム量を、上記0.01Nの水酸化テトラブチルアンモニウムエタノール溶液30ml中に含まれる水酸化テトラブチルアンモニウム量から引いた値を顔料表

面の水酸基量とする。

【0058】このような顔料は、市販されているものとして、例えば大日精化工業(株)製「ダイピロキサイドTMブラック#3950」、「ダイピロキサイドTMブラック#3952」、「ダイピロキサイドTMブラック#9550」、「ダイピロキサイドTMブラック#3550」、「BAS F社製「SICOCER F Black 2904」、「SICOCER F Black 2912」、「SICOPUR SE 1435」等が挙げられる。

【0059】また、上記の条件を満たす場合でも、本発明に用いる顔料表面は本質的にアルカリ可溶性バインダーや光重合性モノマーとの親和性に乏しいため、特に十分な遮光性を実現するために多量の顔料を含有させるような場合には、顔料同士の凝集が起こりやすくなる。そのため、本発明の非導電性遮光層用組成物では、更に、顔料粒子表面にアルキル基やフェニル基等の疎水性基を共有結合により導入するか、または、顔料粒子表面に遷移金属酸化物粒子や遷移金属酸化物粒子を被覆することにより、アルカリ可溶性バインダーや光重合性モノマーとの親和性を増大させ、顔料の凝集状態の緩和やアルカリ可溶性バインダーや光重合性モノマーとの親和性の向上をさせるとよい。

【0060】顔料表面に疎水性基を共有結合により導入するには、例えば顔料表面の水酸基をシラン系、チタネート系、アルミニウム系のカップリング剤で処理することによりアルキル化またはフェニル化すればよく、その置換量は顔料に対して0.01重量%～20重量%が適当である。

【0061】また、顔料表面を、粒子径が $0.005\mu\text{m}\sim 0.02\mu\text{m}$ のZr、Zn、Fe、Co、又はNi等の遷移金属酸化物微粒子、及び/又は遷移金属酸化物微粒子で被覆してもよい。また、遷移金属は単独でもまた複合していてもよい。

【0062】被覆方法としては、遷移金属塩水溶液中に顔料を分散させ、アルカリ溶液を滴下させて顔料表面に遷移金属酸化物微粒子及び/又は遷移金属酸化物微粒子として中和析出・沈着させる等の公知の方法で被覆するとよい。顔料粒子表面への被覆量としては、0.01重量%～20重量%である。

【0063】次に、アルカリ可溶性バインダーとしては、顔料粒子の分散性に寄与し、光重合性モノマーや光重合性開始剤との相性が良く、また、アルカリ現像液に対する溶解性や有機溶剤溶解性に優れることが要求される。また、露光、現像を含むパターン形成工程にあっては、特にアルカリ現像液や洗浄液に長時間曝された場合でも基板に対する密着性に優れることが要求され、更に、カラーフィルター部材としての強度、軟化温度等が適当であるものが好ましい。

【0064】このようなアルカリ可溶性バインダーとしては、エポキシ樹脂、特に、基本骨格がビスフェノール

Aとエポクロロヒドリンとの縮合反応物であって、分子内に2個以上含まれるエポキシ基の開環反応を利用してグリンジルメタクリレート等により反応性二重結合基や環状酸無水物を付加し、得られるカルボキシル基等により重合開始能やアルカリ現像性を付与したものが好ましい。例えば、ビスフェノールA型ビス密ルエステルが挙げられ、アルカリに対する耐性や基板密着性、膜強度の実現の上で上記特性を満たすものである。

【0065】また、本発明のアルカリ可溶性バインダーにおいては、更に、反応性二重結合基の導入により重合性のバインダーとすることで形成される遮光層の各種強度を向上させることができる。導入される反応性二重結合基は、0.1モル～2.0モル、好ましくは0.5モル～1.5モルの範囲である。また、適度なアルカリ現像液耐性を付与するためには、その酸価が50mg KOH/g～250mg KOH/g、好ましくは60mg KOH/g～150mg KOH/gの範囲である。

【0066】酸価数が250mg KOH/gを越えるとき、露光・現像後においてパターン解像はされるが、アルカリ現像液に対する耐性がなく、現像パターン面に小さなクラックが発生し、ここからアルカリ現像液の浸透が急速に生じて最終的にはガラス基板面からレジスト剥がれ(剝離)を引き起こす。また、酸価数が70mg KOH/g未満であると、アルカリに対する溶解性がなくなり、未露光部でも溶解が起こらず、適切なパターン形成が行えない。

【0067】アルカリ可溶性バインダーの平均分子量は、2000～20,000、好ましくは3000～15,000の範囲である。2000未満ではバインダーとして十分に機能せず、20,000を越えると顔料同士の凝集物を作りやすく、顔料凝集に起因する組成物寿命や、基板密着性、パターン形成性や塗膜の平滑性の低下を引き起こすため好ましくない。また、アルカリ可溶性バインダーとして、上述したエポキシ樹脂を使用すると、非導電性遮光層用組成物中での顔料に対する分散安定化の効果も有する。

【0068】アルカリ可溶性バインダーとして好ましいエポキシ樹脂としては、例えば昭和高分子(株)製「ビスフェノールA型エポキシアクリレート、VR-60TH、二重結合基2.0モル、酸価70mg KOH/g、平均分子量7,000」、「ビスフェノールA型エポキシアクリレート、VR-90TH、二重結合基2.6モル、酸価125mg KOH/g、平均分子量3500」、「クレゾール型ポラック型エポキシアクリレート、二重結合基3.8モル、酸価110mg KOH/g、平均分子量7500」、「フェノールポラック型エポキシアクリレート、二重結合基3.8モル、酸価120mg KOH/g、平均分子量5500」等が挙げられる。

【0069】アルカリ可溶性バインダーは、非導電性遮

光層用組成物中の全固形分の5重量%～80重量%、好ましくは5重量%～60重量%の範囲である。

【0070】なお、本発明のアルカリ可溶性バインダーには、例えば特願平8-95884号に記載される高分子量のもので、アルカリ可溶性バインダーとして好ましいエポキシ樹脂の作用を損なわない範囲において併用してもよい。

【0071】次に、光重合性モノマーとしては、一つの分子中に3個以上の二重結合官能基を持つ多官能アクリレート或多官能メタアクリレート(以下、アクリレート体とメタアクリレート体とを同時に示す場合(メタ)アクリレートと称する)と、2個の二重結合基を持つ直鎖状(メタ)アクリレート及び/又は平均分子量1000～10,000の直鎖状オリゴマーとの混合物が好ましく用いられる。

【0072】多官能(メタ)アクリレートにおいて、官能基数が6を越えると、膜自身が固くなる反面、脆くなるため十分な強度が発現し得ず、4未満では効果が不十分で、この場合も強度が不十分となることが考えられるが、実使用上は3個以上の二重結合基を有していればよい。特に5個の二重結合基を持つジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート及びその誘導体が好ましい。

【0073】その他にも、例えば、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールエントリアクリレート、トリメチロールプロパンアクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(アクリロイルオキシプロピル)エーテル、トリ(アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート、トリ(アクリロイルオキシエチル)シアヌレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート等が例示される。また、トリメチロールプロパンやグリセリン等の多官能アルコールにおける水酸基の少なくとも一部にエチレンオキシドやプロピレンオキシド等のアルキレンオキシドを1モル～30モル、好ましくは3モル～20モル付加反応した後に(メタ)アクリレート化したものが挙げられる。また、ポリエステルアクリレート類も挙げられる。

【0074】上記のアクリレート体とメタアクリレート体とはそれぞれ単独、また混合して使用してもよく、また、モノマーの他にプレポリマー、即ち、2量体や3量体も有効である。

【0075】また、2個の二重結合基を持つ直鎖状(メタ)アクリレート及び/又は平均分子量1000～10,000の直鎖状オリゴマーは、現像液による未露光

部の溶解性を改良することを目的として添加され、未露光部の基板上での残留や基板上への異物の付着を防止することができる。これらはいずれも上述のアルカリ可溶性バインダーや多官能（メタ）アクリレート両者に親和性を有し、未露光部の溶解性不良の原因と考えられる両者の強固な絡み合い構造を解きほぐす効果を有するものである。

【0076】2個の二重結合基を持つ直鎖状（メタ）アクリレートとして、好ましくは1, 6-ヘキサジエンジオールジ（メタ）アルカリ可溶性バインダーであるが、実使用上においては2個の二重結合基を有していれば好ましく使用される。

【0077】その他にも、例えば、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリブタジエンジ（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド付加ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、プロピレンオキサイド付加ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1, 9-ノナンジオールジ（メタ）アクリレート、ヒドロキシシバリン酸ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ヒドロキシシバリン酸ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレートカプロラクトン付加物、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート、モノステアレート、イソシアラール酸エチレンオキサイド変性ジ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

【0078】また、平均分子量1000~10,000の直鎖状オリゴマーとしては、この分子量のオリゴマーであれば使用できるが、特にアルカリ可溶性バインダーや多官能（メタ）アクリレートの両者と相溶性を考慮すると（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸ブチル等の（メタ）アクリレートオリゴマー単独、またはこれらのコオリゴマーが特に好ましい。

【0079】上記の光重合性モノマーの含有量は、非導電性遮光層用組成物中の全固相分の5重量%~50重量%、好ましくは5重量%~40重量%であり、多官能（メタ）アクリレート、二官能性（メタ）アクリレート、平均分子量1000~10,000の直鎖状オリゴマーのそれぞれの含有量は、光重合性モノマーの含有量の範囲で適宜調整されることとよい。

【0080】本発明を実現する上で、上記アルカリ可溶性バインダーと光重合性モノマーを組み合わせることで好適な非導電性遮光層を形成することが可能であるが、

アルカリ可溶性バインダーとして用いるエポキシ樹脂は、好ましい分子量範囲である2000~20,000では粘着性であり、非導電性遮光層自体がべとつき、製造中にゴミ等が表面に付着しやすく、カーフィルターの欠陥を生じやすくなる。そのため、本発明の非導電性遮光層用組成物においては、塗膜物性改良剤を添加して「べとつき」を取り除くことが望ましい。

【0081】塗膜物性改良剤としては、現像性や解像性等の非導電性遮光層の特性を保持したまま、べとつきのみを取り除ける特性を有することが望ましく、アルカリ可溶性バインダーとの相溶部（親水部）と非相溶部（疎水部）を合わせ持つグラフト共重合物やブロック共重合物が挙げられる。このような塗膜物性改良剤を非導電性遮光層中に添加すると、非導電性遮光層中に不均質部（疎水部）を均一に分布させることができ、非導電性遮光層の特性を保持しながら、べとつきのみを取り除くことができる。

【0082】塗膜物性改良剤の相溶部（親水部）とは、OH基やCOOH基等の親水性官能基を持つ高分子量体、例えばポリアクリル酸、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリメタクリル酸-2-ヒドロキシエチル、ヒドロキシプロピルメチルセルロース等、また、主鎖中にC=O結合を持つ高分子量体、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のことである。また、疎水部とは、骨格中に親水部を持たないポリメタクリル酸メチル、ポリスチレン、ポリブテン等である。

【0083】塗膜物性改良剤の平均分子量は、グラフト共重合物の場合、疎水部が1000~30,000、好ましくは2000~20,000、親水部が1000~30,000、好ましくは2000~20,000であり、グラフト共重合物の平均分子量は1000~100,000、好ましくは4000~80,000である。グラフト共重合物においては、疎水部を主鎖とし、親水部を側鎖としてもよく、また、親水部を主鎖とし、疎水部を側鎖としてもよい。

【0084】塗膜物性改良剤が、疎水部と親水部を合わせ持つブロック共重合物の場合、疎水部と親水部の割合（重量比）が9:1~1:9、好ましくは8:2~2:8とするとよく、また、平均分子量は1000~50,000、好ましくは2000~40,000である。

【0085】それぞれの分子量が上記の範囲未満の場合、「べとつき」の除去効果がほとんどなく、上記範囲を越えると、顔料の凝集を引き起こすため好ましくない。

【0086】塗膜物性改良剤は、アルカリ可溶性バインダーに反応性二重結合基やアルカリ溶解性の酸値を有するものとしてもよく、その量はそれぞれ0モル%~50モル%、0mg KOH/g~250mg KOH/g

の範囲にあるものが好ましい。

【0087】塗膜物性改良剤は、顔料表面に吸着し、液中での顔料の凝集を防ぐ、いわゆる分散安定剤としての効果を合わせ持つ。

【0088】このような塗膜物性改良剤として、例えば綜研化学(株)製「L-20-3(櫛形ポリマー)、二重結合基0モル%、酸価0mg KOH/g、平均分子量56,000」、「L-403A、二重結合基0モル%、酸価0mg KOH/g、平均分子量30,000」、「LH-448、二重結合基0モル%、酸価0mg KOH/g、平均分子量30,000」、10「LH-448、二重結合基0モル%、酸価0mg KOH/g、平均分子量30,000」や、公知の方法で得られるエチレン性不飽和二重結合を含有する主鎖ポリ(メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル)/側鎖ポリメタクリル酸メチルのグラフトポリマー(二重結合基5モル%、酸価7mg KOH/g、平均分子量18,000)、エチレン性不飽和二重結合を含有する主鎖ポリメタクリル酸メチル/側鎖ポリ(メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル)のグラフトポリマー(二重結合基5モル%、酸価7mg KOH/g、平均分子量13,600)等が挙げられる。

【0089】塗膜物性改良剤の含有量は、非導電性遮光層用組成物の全固形分の0.1重量%~5.0重量%、好ましくは0.1重量%~3.0重量%である。

【0090】光重合性開始剤としては、チオキサントン系、アセトフェノン系、ベンゾフェノン系、ベンゾインエーテル系、パオキシド系、ビミダゾール系、イミダゾール系の化合物の単独、または2種以上の混合使用が挙げられる。また、感度の向上などの必要性に応じて、上記の光重合開始剤に加えて、アミン系やキノン系の光重合促進剤の添加も有効である。光重合開始剤や光重合促進剤の含有量は、非導電性遮光層用組成物の全固形分の0.5重量%~4.0重量%、好ましくは5重量%~4.0重量%である。

【0091】また、フッ素系またはシリコン系界面活性剤を非導電性遮光層用組成物の全固形分の0.0001重量%~1重量%、好ましくは0.001重量%~0.01重量%含有させるとよい。

【0092】本発明の非導電性遮光層用組成物には、以上の成分の他に、組成物が塗布される基板との密着性を付与するために、組成物中にシランカップリング剤やチタネートカップリング剤、アルミニウムカップリング剤等を添加することができる。さらに、必要に応じて公知の添加剤、例えば分散剤、可塑剤等を添加することができる。

【0093】溶剤としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテル、グリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ

ノブチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールイソミルエーテル、メトキシメトキシエーテル、エチレングリコールモノアセテート、エチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテル、1-ブトキシエトキシプロパノール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、3-メチル-3-メトキシブタノール、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、メチルアミルケトン、乳酸メチル、乳酸エチル、メチル- α -ヒドロキシイソブチレート、メチル- β -メトキシイソブチレート等が挙げられる。

【0094】上記の溶剤において、非導電性遮光層用組成物の塗布適性、アルカリ可溶性バインダー等のポリマーやモノマー、光重合開始剤に対する溶解性、ならびに顔料の分散性を考慮して、上記に示す1種又は2種以上の溶剤を適宜選択して用いることができるが、好ましくは多価アルコールまたはその誘導体を1種以上含むことが望ましい。特に、顔料の分散性を考慮すると、20℃において、純水100重量部に対して10重量部以上、好ましくは20重量部以上の溶解性を持つ多価アルコールまたはその誘導体は有効である。また、コーティング適性を考慮すると、 n -アルコールを100とした重量法による比蒸発速度が10~50、好ましくは20~40の溶剤が好ましい。さらに、大気圧下の沸点が100℃~200℃、好ましくは110℃~190℃のもの、更に、表面張力としては、20℃において、10dyne/cm~50dyne/cm、好ましくは20dyne/cm~40dyne/cmのものを使用するとよい。これらにより非導電性遮光層の表面が柚子肌状となるを防止することができる。

【0095】本発明の非導電性遮光層用組成物は、公知の方法で基板上に塗布、および乾燥させることにより、基板上に非導電性遮光層を形成することができる。塗布の方法の具体例としては、スピンナー、ホワイザーローラーコーター、カードコーター、ナイフコーター、バーコーター、エクストルuder等が挙げられ、乾燥後膜厚0.3 μ m~5 μ m、好ましくは0.3 μ m~2.5 μ mで塗工される。

【0096】非導電性遮光層を形成した基板の露光に際しては、光源は非導電性遮光層の感光性に応じて選択され、超高圧水銀灯、キセノン灯、カーボンアーク灯、アルゴンレーザー等の公知のものが使用できる。

【0097】パターン露光した非導電性遮光層を現像するための現像液として好適に用いられるものはアルカリ水系現像剤である。アルカリ水系現像液とは、現像を水系で行なうため、狭孔には現像時にOH⁻を放出する現像液である。このアルカリ水系現像液のpHは、最適には7.5～12までの領域である。使用するアルカリ成分は、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、さらに有機アンモニウム系化合物、例えば水酸化テトラエチルアンモニウムで、その他、硫化物、酸化物或いは弱酸の陰イオン（例えば、F⁻、CN⁻等）等により加水分解されたものが挙げられる。また、このpH領域の緩衝溶液を調製してアルカリ水系現像液として使用してもよい。

【0098】本発明では、公知の方法に従って、透明基板上に赤、緑および青、または、イエロー、マゼンタ、シアンの画素、および本発明の非導電性遮光層からなるブラックマトリックスをそれぞれ設け、その表面に透明保護膜を設けるか、または、各画素及びブラックマトリックスの表面に透明電極層を設けるか、または、各画素及びブラックマトリックスの表面に透明保護膜を設け、その透明保護膜上に透明電極層を設けてカラーフィルタとされる。

【0099】透明保護層は、イオン性物質のバシペーション防止等を目的として設けられ、例えばグリシジルエーテル、グリシジルエステル、グリシジルアミン、線状脂肪族エポキシイド、脂環族エポキシイド等の重合物または付加重合物である熱硬化性エポキシ樹脂及び/又は（メタ）アクリレート類等の重合物及び付加重合物である光硬化性アクリル樹脂を上記の各画素およびブラック*

（実施例1）

（1）黒色顔料分散液の調製

・非導電性黒色顔料（CuMn₂O₄のMnの30重量%をFeに置換した複合金属酸化物微粒子の表面付近にジルコニウムをZrO₂換算で前記複合金属酸化物に対し2.5重量%、亜鉛をZnO₂換算で1.0重量%付与した複合金属酸化物微粒子、大日精工業（株）製「TMブラック#3952」、粒子径0.1μm、比表面積30m²/g、水酸基量30μmol/g）

..... 23重量部

・高分子分散剤（ビツケミー・ジャパン（株）製 Disperbyk 111）..... 2重量部

・溶剤（ジエチレングリコールジメチルエーテル）..... 75重量部

上記成分を混合し、サンドミルにて十分に分散し、黒色顔料分散液を調製した。 ※ 【0105】

（2）非導電性遮光層用組成物の調製

・（1）で調製した黒色顔料分散液..... 61重量部

・アルカリ可溶性バインダー（ビスフェノールA型エポキシアクリレート、昭和（株）製「VR-60TH」、平均分子量7000、反応性二重結合基20モル%、酸価70mg KOH/g）..... 2.8重量部

・光重合性モノマー（ジベンタエリスリトールペンタアクリレート）..... 3.5重量部

・2官能性モノマー（1,6-ヘキサジオールジアクリレート）

*マトリックス上に、硬化または乾燥後膜厚0.5μm～5μmで形成されるとよい。

【0100】得られたカラーフィルタは、例えばスパーサーを介して対向電極側と積層された液晶表示装置に組み上げられるが、そのためには、非導電性遮光層自体、また、透明保護膜が積層された非導電性遮光層としては、下記のごとき、硬度、光学濃度、体積抵抗率、平滑性が要求される。

【0101】硬度としては、鉛筆硬度で1H以上、好ましくは4H～5Hの硬度、または、島津ダイナミック超微小硬度計（形式 DUH-201s、（株）島津製作所製）を使用し、測定モード：MODE5、押し込み深さ1μm、押し込み速度0.014mN/sの条件で測定して得られるダイナミック硬度で30以上、好ましくは40以上の硬度とするとよい。

【0102】光学濃度としては、式
光学濃度 = -log [400nm～700nmの可視光領域での透過率]

で定義される光学濃度が1～4.5、好ましくは2.0～4.0のものとする。体積抵抗率としては、10¹Ω・cm以上、好ましくは、10⁷Ω・cm以上とする。表面平滑性（表面粗さ）としては、±0.3μm、好ましくは±0.1μmとする。よい。

【0103】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0104】

- ・直鎖状オリゴマー（メタクリル酸メチル-メタクリル酸ブチルコオリゴマー、
平均分子量2,000）・・・・・・ 0.7重量部
- ・塗膜物性改良剤（楕形ポリマー、綜研化学（株）製 L-20-3、平均分子
量56,000、反応性二重結合基0モル%、酸価0mg KOH/g）・・・・・・ 0.3重量部
- ・重合性開始剤
2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-（4-モルフォリノフェニル）-
ブタノン-1・・・・・・ 1.6重量部
- 4,4-ジエチルチオキサントン・・・・・・ 0.3重量部
- 2,4-ジエチルチオキサントン・・・・・・ 0.1重量部
- ビミダゾール・・・・・・ 0.4重量部
- ・溶剤（ジエチレングリコールジメチルエーテル）・・・・ 3.0重量部

上記成分を十分に混合して、本発明の非導電性遮光層用組成物を得た。

【0106】（3）非導電性遮光層の作製
ガラス基板上に（2）で作製した非導電性遮光層用組成物をスピンコーターで塗布し、100℃で3分間乾燥させ、膜厚約1μmの遮光層を形成した。*

（比較例）

- （1）黒色顔料分散液の調製
・非導電性黒色顔料（CuMn₂O₄のMnの30重量%をFeに置換した複合金属酸化物微粒子、大日精工業（株）製「TMブラック#3950」、粒子径0.1μm、比表面積20m²/g、水酸基量13μmol/g）・・・・・・ 2.3重量部
- ・高分子分散剤（ビツケミー・ジャパン（株）製 Disperbyk 111）・・・・・・ 2重量部
- ・溶剤（ジエチレングリコールジメチルエーテル）・・・・ 7.5重量部

上記成分を混合し、サンドミルにて十分に分散し、黒色 ※【0109】

顔料分散液を調製した。 ※30

- （2）非導電性遮光層用組成物の調整
・（1）で作製した黒色顔料分散液・・・・・・ 6.1重量部
- ・アルカリ可溶性バインダー（ベンジルメタクリレート・スチレン・メタクリル酸共重合物（重量比1:1:1、平均分子量約3万））・・・・・・ 3重量部
- ・重合性モノマー（ジペンタエリスリトールペンタアクリレート）・・・・・・ 4重量部
- ・重合性開始剤：
2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-（4-モルフォリノフェニル）-
ブタノン-1・・・・・・ 1.6重量部
- 4,4-ジエチルチオキサントン・・・・・・ 0.3重量部
- 2,4-ジエチルチオキサントン・・・・・・ 0.1重量部
- ビミダゾール・・・・・・ 0.4重量部
- ・溶剤（ジエチレングリコールジメチルエーテル）・・・・ 3.0重量部

上記成分を十分に混合して非導電性遮光層用組成物を得た。

【0110】（3）遮光層の作製
ガラス基板上に（2）で作製した非導電性遮光層用組成物をスピンコーターで塗布し、100℃で3分間乾燥させ、膜厚約1μmの遮光層を形成した。

*【0107】（4）露光、および現象
上記遮光層に対して、窒素気流下、超高圧水銀等で遮光パターンを露光した後、1%水酸化カリウム水溶液で現像した。

【0108】

【0111】（4）露光、および現象
上記遮光層に対して、窒素気流下、超高圧水銀灯で遮光パターンを露光した後、1%水酸化カリウム水溶液で現像した。

【0112】以上の非導電性遮光層用組成物の特性比較結果を以下に示す。

【0113】(1) 非導電性遮光層用組成物溶液の経時変化

実施例の組成物溶液は1ヵ月以上に渡り粘度や粒度分布に変化が認められなかったが、比較例の組成物溶液は3日後に沈澱物が認められ、7日後に溶液全体が流動性を失った。

【0114】(2) 遮光層の平滑性

実施例の組成物溶液からの遮光層は完全に平滑であったが、比較例の遮光層は膜中に数 μm の凝集物を確認した。

【0115】(3) 現像、洗浄中の基板密着性

比較例の遮光層は現像によるパターン形成時の未露光部が溶解しきれずに、適切なパターン形成ができず、また、現像により一度基板から剥がれ落ちた未露光部が大きな塊として基板上に多数付着したが、実施例の遮光層は現像、洗浄中の剥がれや欠落、及び基板上への未露光部の付着は認められなかった。

【0116】(実施例2) ガラス基板上に、赤、緑および青の画素を形成すると共に、実施例1で作製した非導電性遮光層用組成物をスピンコーターで塗布し、100℃で3分間乾燥させ、膜厚約1 μm の遮光層を形成した。上記遮光層に対して、窒素気流下、超高压水銀等で遮光パターンを露光した後、1%酸化カリウム水溶液*

で現像した。次いで、赤、緑および青の画素および遮光層上に、熱硬化性エポキシ樹脂であるo-クレゾールノボラックエポキシ樹脂のジエチレングリコールジメチルエーテル溶液をスピンコーターで塗布した後、加熱硬化させ、膜厚1.5 μm の透明保護層を設けた。

【0117】得られた遮光層と透明保護層の積層物は、鉛筆硬度は4H、また、島津ダイナミック超微小硬度計(形式 DUH-201s、(株)島津製作所製)を使用し、測定モード:MODE5、押し込み深さ1 μm 、押し込み速度0.014mN/sの条件で測定して得られるダイナミック硬度は45、コニカ(株)製「PDA-65」で測定して得られる光学濃度は、3、体積抵抗率としては、 $10^{11}\Omega\cdot\text{cm}$ 、表面平滑性(表面粗さ)としては、 $\pm 0.1\mu\text{m}$ であった。

【0118】

【発明の効果】本発明によれば、遮光性顔料の均一分散化が容易であり、長期にわたり安定で、かつ、遮光能力が高く、アルカリ現像液に長時間さらされた場合でも、基板密着性に優れ、また、未露光部の溶解性に優れることによるパターン形成性に優れた非導電性遮光層用組成物、および非導電性遮光層を得ることができ、優れたカラーフィルターとできる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶ 識別記号
G 0 2 F 1/1335
// G 0 3 F 7/004 5 0 5
7/027 5 0 1

F I
G 0 2 F 1/1335
G 0 3 F 7/004 5 0 5
7/027 5 0 1

(72)発明者 山縣 秀明
東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
大日本印刷株式会社内

(72)発明者 西島 弘敬
東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
大日本印刷株式会社内